

## <記事>固相制御研究分野 (1993.1-1993.12) (研究活動報告)

著者	島田 昌彦, 滝沢 博胤, 安達 成司, 越阪部 基延, 小田島 康秀, 加納 伸介, 田中 進一
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	49
号	1/2
ページ	154-155
発行年	1994-03-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/33893">http://hdl.handle.net/10097/33893</a>

## ●研究活動報告

## 固相制御研究分野 (1993. 7~1993.12)

教 授：島田昌彦；助 手：滝沢博胤

受託研究員：安達成司，越阪部基延

大 学 院 生：小田島康秀，加納伸介，田中進一

本研究分野は、高性能ファインセラミックス材料の創製と特性評価の研究を行うことを目的として、1993年7月に島田が研究分野担当教授として着任して研究活動を開始した。高性能ファインセラミックス材料の開発研究に際し、既存セラミックス素材の高性能化と新規セラミックス素材の探索を中心とした研究に着手しているが、分野担当教授が7月に着任したばかりでもあるので、東北大学工学部時代に行ってきた研究成果も含めて1993年の活動を概説する。

### 1. 非対称，族等電子周期律化合物の合成と特性評価

Ⅳ族元素半導体（Si，Ge）と対称等電子化合物であるⅢ－ⅤやⅡ－Ⅵ族からなる二元系化合物では、組成の組み合わせが多様であることから、半導体物性も多彩で、様々な化合物についての開発研究が展開されている。しかし、半導体の用途が多様化し高度化するにつれ、半導体材料に課せられる材料特性への要求が質的に大きく変化し、新しい化合物の創製が強く望まれている。

Ⅲ－Ⅴ族において、Ⅲ族をⅡ族とⅣ族とで置換すると、Ⅲ<sub>2</sub>V<sub>2</sub>→ⅡⅣV<sub>2</sub>型の化合物が考えられ、新規ⅡⅣV<sub>2</sub>化合物は、Ⅳ族元素に対して非対称等電子構造をもち、周期律化合物と位置づけられる。ZnSiP<sub>2</sub>とZnGeP<sub>2</sub>を3GPa，900℃で合成するとZnとSi(Ge)が規則配列したカルコパイライト型構造、3GPa，1200℃では不規則配列して閃亜鉛鉱型構造になることを見出した。ZnSiN<sub>2</sub>とZnGeN<sub>2</sub>は3GPa，900～1200℃の合成条件では、ウルツ鉱型構造となり、Zn(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)N<sub>2</sub>固溶体の合成に成功した。これらの新規化合物は、多元化による広範囲なバンドギャップを設計することが可能であり、ZnをMnで置換した化合物を合成し、発光特性の評価を行っている。

### 2. 第1遷移金属－ゲルマニウム系電子化合物の合成と特性評価

第1遷移金属－ゲルマニウム系化合物は、結合の性質が金属結合性にイオン性と共有性が加味され、結晶化学、磁性や電気伝導の振舞いにおいて興味ある化合物群である。特にゲルマニウムが非金属－金属移行系列の元素であり、化合物の化学組成により、3d電子の遍歴性の強いものから局所的に振舞うものまで幅広い磁性を示す。

第1遷移金属（T）－ゲルマニウム系化合物の高圧合成によって、新規強磁性MnGe<sub>4</sub>を見出し、(Mn<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub>)Ge<sub>4</sub>(T: Cr, Fe)固溶体において、単位体積とキュリー温度の関係を明らかにし、これら化合物が電子化合物の特徴を有していることを明らかにした。これらの結果を基として、種々の第1遷移金属の組み合わせからなる(T<sub>1-x</sub>T'<sub>x</sub>)Ge<sub>4</sub>固溶体の合成を行っており、第1遷移金属の電子数とサイズが結晶構造の安定性と磁性にどのように関係しているかについて研究を展開している。

### 3. 高温熱電発電素材の開発研究

近年エネルギーの有効利用の観点から、高効率エネルギー変換技術の開発研究が進められている。それらの中で、ゼーベック効果の熱電現象を利用した熱電変換技術の開発が行なわれているが、熱電変換効率に優れた材料系の開発研究が不十分なために、実用化に至っていない。

β-FeSi<sub>2</sub>は950℃まで安定であるが、それ以上の温度ではα相とFeSiに分解し、熱電特性は劣化する。β相の高温領域における熱安定性向上を目的とし、(Fe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)Si<sub>2</sub>固溶体の合成を真空封入法で行い、β相の熱安定性を評価し、0 ≤ x ≤ 0.1の組成域でβ相の部分固溶体が生成し、

$x=0.1$ の $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{Si}_2$ は約1100℃まで $\beta$ 相が安定であることを見出した。本固溶体にCrをドーピングしたp型、Coをドーピングしたn型の $\beta$ 相を合成し、高圧焼結法で作製した焼結体の熱電特性を評価したところ、約800℃での性能指数は $8 \times 10^{-4}$ で、従来の $5 \times 10^{-4}$ よりも特性が向上することが判明した。試料の熱電特性が加圧軸に対して異方性があるので、その原因について詳細な検討を行っている。

#### 4. 高輝度発光材料の開発研究

エレクトロニクス技術に支えられた情報化社会の高度化に伴い、鮮明かつ精緻な画像を電送表示するために、高い輝度をもつ発光材料の開発研究が必要不可欠である。こうした背景を踏まえて、幅広いエネルギーでの励起による高輝度発光材料としての新素材開発の待たれる青色と緑色蛍光体の創製を目的として、 $\text{Tm}^{3+}$ と $\text{Tb}^{3+}$ を賦活した酸化物の合成、発光イオンの高濃度化に伴うエネルギー移動、エネルギー回遊などの現象解明について研究を行っている。

8配位からなる $(\text{Y}^{3+}, \text{Ta}^{5+})-\text{O}_2^{2-}$ 多面体が、二稜を共有してXY平面に層格子を形成する層状 $\text{YT}_2\text{O}_7$ を母結晶とし、青色発光の可能性を有する $\text{Tm}^{3+}$ を賦活剤とした固溶体 $(\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x)\text{Ta}_2\text{O}_7$ の合成を行った。 $\text{Tm}^{3+}$ 内での4f-4f遷移による青色蛍光体としての発光特性について検討を行い、最大発光強度を与える $\text{Tm}^{3+}$ 濃度が $x=0.2$ と高濃度であると同時に、 $x=1.0$ でも最大発光強度の20%の発光強度を示し、母結晶の有する二次元層構造の特長を反映した発光材料であることが判明した。本研究で、 $x=1.0$ に対応する $\text{TmTa}_2\text{O}_7$ においても最大発光強度の20%の発光強度を有しており、本固溶体の発光特性の解明には発光寿命の正確な測定が必要であり、その結果を基としたエネルギー移動とエネルギー回遊等の検討が今後必要である。

#### 5. 無限層型銅系酸化物超伝導セラミックスの開発研究

$\text{CuO}_2$ 層とアルカリ土類層の繰返しからなる無限層構造は、すべての銅系酸化物超伝導体の母構造と考えられている。n型銅系酸化物超伝導体について、アルカリ土類サイトの平均イオンサイズを変化させることにより、単位格子のa軸長を制御して超伝導転移温度( $T_c$ )との相関を調べる目的で、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$ )の高圧合成を行っている。 $\text{A} = \text{Ca}$ で $x=0.2$ とし、 $y=0.1$ と0.15の試料を5GPa、1000℃で30分高圧合成し、 $a=3.926\text{\AA}$ と $a=3.931\text{\AA}$ の単一相の合成に成功し、試料の $T_c$ は、35.6Kと37.1Kであった。また $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_2$ の単一相を合成し、 $a=3.953\text{\AA}$ 、 $T_c=44\text{K}$ となった。今後は本系の固溶領域を拡張し、a軸長と $T_c$ の関係を系統的に明らかとし、n型銅系酸化物超伝導体についての詳細な研究を行うことを考えている。

#### 6. 高次構造制御機能融合セラミックス材料の開発研究

セラミックスは高強度、優れた耐熱性と耐食性を有し、精密機械部品や高効率熱機関へ利用するための開発研究が進められている。最近になり、機能性セラミックスに機械的特性を付与した機能融合セラミックス材料の開発も強く望まれている。高次構造制御高強度高靱性セラミックス材料の開発研究として、アルミナに50 $\mu\text{m}$ の球状ジルコニア粒子集合体を均質分散した複合セラミックスの作製に成功し、破壊靱性値が15MPa $\text{m}^{1/2}$ となった。機能融合セラミックス材料の開発研究では、アルミナ粒子分散型安定化ジルコニアを作製し、高イオン導電率を保持しつつ、破壊強度と破壊靱性を向上させることを見出した。今後は、構造と機能を融合させた新しいセラミックス材料であるシナジーセラミックス材料の開発研究を行うことを考えている。